



**Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets**

**(11) Veröffentlichungsnummer:  
(11) Publication number:  
(11) Numéro de publication:**

**0 886 628**

**Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die  
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:**

**WO 97/34849 (art.158 des EPÜ).**

**International application published by the World  
Intellectual Property Organisation under number:**

**WO 97/34849 (art.158 of the EPC).**

**Demande internationale publiée par l'Organisation  
Mondiale de la Propriété sous le numéro:**

**WO 97/34849 (art.158 de la CBE).**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C04B 40/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/34849</b>  (43) Date de publication internationale: 25 septembre 1997 (25.09.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00452		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 13 mars 1997 (13.03.97)		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(30) Données relatives à la priorité: 96/03309 15 mars 1996 (15.03.96) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PRAT, Evelyne [FR/FR]; 3, rue Lavoisier, F-93500 Pantin (FR). FROUIN, Laurent [FR/FR]; 2, rue de la Bergère, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR).			
(74) Mandataire: LE GUEN, Gérard; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, F-75441 Paris Cédex 09 (FR).			

(54) Title: AQUEOUS SILICA SUSPENSIONS AND USE THEREOF IN INORGANIC BINDER COMPOSITIONS

(54) Titre: SUSPENSIONS AQUEUSES DE SILICE ET LEURS APPLICATIONS DANS LES COMPOSITIONS A BASE DE LIANT MINERAL

## (57) Abstract

An aqueous suspension including a mixture of at least one aqueous precipitated silica suspension and at least one latex, wherein said aqueous precipitated silica suspension has a dry matter content of 10-40 wt % and a viscosity of less than 4.10 Pa.s for a shear of 50 s<sup>-1</sup>, and produces, after centrifuging at 7500 rpm for 30 minutes, a supernatant containing more than 50 % of the weight of the silica originally in the suspension. Said suspension may be used in inorganic binder compositions and concrete compositions.

## (57) Abrégé

Cette invention concerne une suspension aqueuse comprenant un mélange d'au moins une suspension aqueuse de silice précipitée et d'au moins un latex, dans lequel ladite suspension aqueuse de silice précipitée présente une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % en poids, à une viscosité inférieure à 4.10<sup>-2</sup> Pa.s pour un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> et produit après centrifugation à 7 500 tours par minute pendant 30 minutes un surnageant contenant plus de 50 % du poids de la silice initialement en suspension. Cette suspension est utilisable dans des compositions à base d'un liant minéral, et dans des compositions de béton.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettanie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
EE	Estonie						

"Suspensions aqueuses de silice et leurs applications dans les compositions à base de liant minéral".

La présente invention concerne des suspensions aqueuses comprenant de la silice précipitée et leur utilisation dans la préparation de compositions à base de ciment ou de liant minéral analogue ou de compositions en dérivant.

L'invention s'applique à tous types de compositions comprenant un liant minéral, tel que du ciment, un laitier ou analogue, en tant qu'ingrédient de base ou en combinaison avec d'autres constituants.

Aux fins de la présente description, on entendra par "composition cimentaire" une composition à base de ciment ou tout autre liant minéral analogue, et d'eau. Ces compositions constituent des produits qui sont mis en oeuvre tels quels, notamment comme enduit, ou bien qui sont destinés à incorporer notamment des charges minérales de granulométrie variable.

De telles compositions renfermant un liant minéral et une charge minérale sous forme de granulats sont considérées de façon très générale comme des bétons.

Bien que le spécialiste ait coutume de qualifier plus spécifiquement de béton une composition dans laquelle la charge minérale est à base de granulats relativement gros (de l'ordre de 4 à 15 mm), et de mortier une composition dans laquelle la charge minérale est à base de granulats moins gros (inférieurs à 4 mm), le terme "béton" sera employé indifféremment dans la présente description pour désigner tous types de compositions quelles que soient leur granulométrie afin de simplifier l'exposé.

Il est souhaitable de pouvoir contrôler les propriétés de ces diverses compositions aussi bien lors de leur fabrication, que de leur mise en oeuvre, ainsi

que des produits en dérivant après durcissement.

Ainsi, les compositions de béton pour le gros oeuvre (réalisation de murs, voiles, poteaux, chapes ciment, dalles, sols industriels), doivent 5 satisfaire des exigences particulières en matière de :

- cinétique de prise rapide pour décoffrage précoce ;
- faible retrait plastique et absence de fissures particulièrement pour les chapes ciments ;
- 10 - bonnes propriétés mécaniques à 28 jours ;
- durabilité (résistance à l'abrasion, faible perméabilité aux gaz et aux liquides) ;
- étanchéité pour le cas particulier des bétons souterrains ou bétons marins en contact avec 15 eaux.

En outre, les bétons peuvent soit être fabriqués sur le lieu du chantier, soit être fabriqués dans une centrale et acheminés sur le lieu d'utilisation (béton prêt à l'emploi). Pour que la composition puisse 20 conserver des propriétés acceptables, même pendant une courte période, il faut lui assurer une stabilité à l'état hydraté, notamment en conservant intacte sa fluidité ou en limitant la ségrégation des matières en suspension.

25 Plus spécifiquement, les bétons architectoniques, c'est-à-dire les bétons apparents, doivent satisfaire en outre des exigences au niveau de l'esthétique:

- aspect homogène de la surface ;
- 30 - réduction des efflorescences qui forment des dépôts de sels en surface (en particulier pour les bétons acidés).

Les bétons préfabriqués pour la réalisation d'éléments de façades, de pavés, dallages, tuyaux 35 doivent plus particulièrement présenter une faible

perméabilité aux gaz et aux liquides pour une durabilité optimale, ainsi que les mêmes qualités esthétiques que les bétons architectoniques pour les éléments visibles.

Les compositions de mortiers ou d'enduits pour le second oeuvre (enduits de râgréage, enduits de lissage, enduits de façade, mortiers colles, enduit de projection) doivent elles aussi satisfaire un certain nombre d'exigences particulières :

10 - bonne rétention d'eau pour éviter le départ d'eau par pénétration dans le support poreux ou par séchage préférentiel en surface (risque de fissuration et de farinage en surface) ;

15 - bonne adhérence au support ;  
- résistance à l'abrasion et aux chocs ;  
- bonne fluidité associée à une bonne rétention d'eau (particulièrement pour les enduits de lissage), ces propriétés contradictoires étant difficiles à obtenir conjointement.

20 De façon générale, lors de l'utilisation, des paramètres critiques sont la fluidité pour assurer la mise en oeuvre, le taux de ressuage ou l'adhérence au support, la rétention d'eau.

25 Pour satisfaire ces exigences, on incorpore habituellement aux compositions cimentaires ou aux compositions en dérivant des additifs appropriés. Cependant, il n'est pas rare qu'un additif procure, à côté de l'effet positif pour lequel il est employé, un effet néfaste sur une autre propriété. Ainsi, un agent fluidifiant peut améliorer la fluidité d'une 30 composition, mais les hautes teneurs parfois nécessaires pour atteindre le résultat désiré favorisent très nettement le ressuage et diminuent la cinétique de prise et donc d'acquisition de résistance mécanique aux jeunes âges (lutte contre la fissuration, aptitude au décoffrage, mise en service précoce...).

De même, les retardateurs de prise permettant de conserver et de transporter une composition pendant un certain temps après sa préparation, ont également un effet très marqué sur le 5 ressuage et la cinétique de prise.

De telles difficultés apparaissent en particulier dans le cas des compositions de pâtes cimentaires et de bétons fluides auto-nivelants qui doivent présenter, selon les cahiers des charges classiques, des caractéristiques rhéologiques strictes d'affaissement (mesuré au cône d'Abrams) ou d'étalement statique ou dynamique.

Les solutions permettant l'obtention de bétons ou mortiers fluides, connues à ce jour, 15. consistent soit à optimiser la courbe granulométrique par l'introduction de fines ou d'ultra-fines comme décrit dans le brevet EP-A-0 184 386, cette solution présentant, outre le désagrément de nécessiter la manipulation de quantités importantes de poudre, 20 l'inconvénient d'être très sensible à de petites variations de teneur ou de qualité des produits utilisés, ce qui la rend en pratique difficilement utilisable sur un chantier, soit à ajouter, en quantités importantes, des fluidifiants, retardateurs et 25 éventuellement agents rétenteurs d'eau pour maintenir la maniabilité du matériau pendant une durée suffisante, ce qui entraîne généralement un retard de prise qui pénalise la productivité du chantier (décoffrage retardé ou nécessité de râgréage en cas de décoffrage précoce) 30 et une grande sensibilité à des petites variations autour de la composition optimisée.

Dans la pratique, l'on est souvent confronté à des problèmes de diminution rédhibitoire de la maniabilité en cas d'erreur de dosage, de ségrégation du 35 mortier ou du béton, de ressuage important,

d'allongement de la durée de prise et d'abaissement des propriétés mécaniques finales, en particulier dans le cas d'un surdosage en eau.

De fait, il s'avère très difficile de 5 produire des compositions cimentaires, ou des compositions en dérivant, répondant à tous les impératifs souhaités en vue d'une application.

Il était connu de US-5 149 370 et GB-2 212 489 d'améliorer les propriétés de ressuage et de 10 ségrégation des compositions en y ajoutant des sols de silice. Toutefois, les propriétés de ces compositions étaient encore insuffisantes.

La présente invention se propose de répondre à cette demande d'additifs améliorés permettant de 15 combiner plusieurs propriétés avantageuses parmi celles mentionnées ci-dessus.

L'invention a pour but de fournir un nouvel additif pour compositions cimentaires ou compositions en dérivant permettant de diminuer les effets de ressuage 20 et de ségrégation des compositions de béton.

L'invention a également pour but de fournir un additif permettant d'allier une fluidité améliorée, une bonne rétention d'eau, même dans le cas de fortes teneurs en eau et/ou en agents fluidifiants ou plastifiants, et d'assurer au produit durci une bonne durabilité, notamment une réduction de la perméabilité aux 25 eaux et aux gaz permettant de réduire les efflorescences.

A cet effet, l'invention a pour objet une 30 suspension aqueuse comprenant un mélange d'au moins une suspension aqueuse de silice précipitée et d'au moins un latex, dans lequel ladite suspension aqueuse de silice précipitée présente une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % en poids, a une viscosité inférieure à 35  $4.10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de 50  $s^{-1}$  et produit

après centrifugation à 7500 tours par minute pendant 30 minutes un surnageant contenant plus de 50 % du poids de la silice initialement en suspension.

Le premier composant essentiel du mélange 5 formant la suspension aqueuse objet de l'invention est une suspension aqueuse de silice précipitée à teneur élevée en matière sèche, présentant une faible viscosité et une bonne stabilité dans le temps.

De telles suspensions sont décrites, ainsi 10 que leur procédé de fabrication dans FR-A-2 722 185.

De préférence, la teneur en matière sèche de ladite suspension est comprise entre 15 et 35 % en poids. La viscosité de ladite suspension est avantageusement inférieure à  $4 \cdot 10^{-2}$  Pa.s pour un 15 cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$ .

Ces suspensions sont très stables et leur stabilité peut être appréciée grâce à un test de sédimentation qui consiste à centrifuger ladite suspension à 7500 tr/min pendant 30 minutes. La quantité de 20 silice contenue dans le surnageant obtenu à l'issue de cette centrifugation, mesurée après séchage du surnageant à 160°C jusqu'à obtention d'un poids constant de matière, représente plus de 50 %, de préférence plus de 60 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

25 Avantageusement, la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation représente plus de 70 %, en particulier plus de 90 % du poids de la silice en suspension.

Une autre caractéristique de ces suspensions 30 concerne la granulométrie des particules de silice en suspension.

En effet, les suspensions de silice concentrées connues jusqu'à présent, outre leur viscosité élevée, présentent l'inconvénient de comporter en 35 suspension des agglomérats de grande taille qui

induisent une sédimentation au cours du temps.

La répartition granulométrique des matières en suspension peut être définie au moyen du diamètre médian  $D_{50}$ , qui est le diamètre de grain tel que 50 % de 5 la population de grains en suspension présentent un diamètre inférieur.

De même,  $D_{95}$  représente le diamètre de grain tel que 95 % de la population de grains en suspension présentent un diamètre inférieur.

10 Une autre grandeur caractéristique des suspensions est le facteur de désagglomération  $F_D$ . Ce facteur, d'autant plus élevé que la suspension de silice est désagglomérée, est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules de taille inférieure 15 à 0,1  $\mu\text{m}$  qui ne sont pas détectées par un granulomètre courant.

20 Les caractéristiques granulométriques des suspensions de silice sont déterminées grâce à une mesure granulométrique effectuée sur les suspensions, à l'aide d'un granulomètre SYMPATEC.

25  $F_D$  est mesuré en introduisant dans un granulomètre un volume connu  $V$  de suspension diluée de manière à obtenir une teneur en silice de 4 % en poids et est égal au rapport (10 x  $V$  en ml/concentration optique détectée par le granulomètre).

Les agglomérats de silice présents dans ces suspensions sont de faible taille.

30 De préférence, la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian  $D_{50}$  est inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et le facteur de désagglomération  $F_D$  est supérieur à 3 ml.

Avantageusement, le diamètre  $D_{50}$  est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , le facteur  $F_D$  est supérieur à 13 ml et en outre, le diamètre  $D_{95}$  est inférieur à 20  $\mu\text{m}$ .

Le second composant essentiel du mélange formant la suspension aqueuse objet de l'invention est un latex, à savoir une suspension aqueuse de particules de résine naturelle ou synthétique.

5 De manière avantageuse, lesdites particules sont des produits de polymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique.

10 De préférence, le latex lui-même est issu de la polymérisation en émulsion d'au moins un monomère à insaturation éthylénique.

15 En particulier, le monomère à insaturation éthylénique peut être avantageusement choisi parmi le styrène, le butadiène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, les esters vinyliques, et leurs mélanges.

20 Le latex utilisable suivant l'invention peut ainsi comprendre des particules de résine homopolymère ou bien copolymère, un exemple étant un latex de caoutchouc styrène-butadiène.

25 La taille des particules du latex est variable suivant l'application visée. Dans un premier mode de réalisation avantageux, cette taille est de 0,1 à 5 µm. On peut citer notamment des latex dont la taille des particules est de 0,1 à 0,3 µm, de préférence des latex styrène/butadiène, ou bien des latex dont la taille de particules est de 1 à 5 µm, de préférence des latex acétate/versatate. Dans un second mode de réalisation avantageux, cette taille est d'au plus 100 nm ; ces 30 nanolatex peuvent être de nature très variée.

Les deux composants précités sont associés dans des proportions appropriées à l'application souhaitée.

De manière générale, il est préférable que

la suspension aqueuse selon l'invention comprenne de 3 à 25 parties en poids de silice, exprimées en poids sec, pour 100 parties en poids de suspension, de manière plus avantageuse de 5 à 20 parties en poids de silice pour 5 100 parties de suspension.

Par ailleurs, il est préférable que le poids sec du latex représente la valeur de 5 à 50 parties pour 100 parties en poids de suspension aqueuse selon l'invention, de manière avantageuse de 10 à 40 parties pour 10 100 parties de suspension.

Les suspensions aqueuses selon l'invention peuvent être incorporées dans des pâtes cimentaires ou plus généralement des compositions cimentaires, à base de liant minéral et d'eau, auxquelles elles procurent notamment résistance à la ségrégation et rétention d'eau associées avec une augmentation de fluidité en raison d'un effet de synergie entre la suspension de silice et le latex.

L'invention concerne donc également des 20 compositions à base d'un liant minéral et d'eau, caractérisées en ce qu'elles comprennent une suspension aqueuse telle que définie précédemment.

Le liant minéral peut être de tout type connu, notamment du ciment de type PORTLAND CPA H.P, 25 CPA 55, CPJ 45, CPA CEM I, CPA CEM I PM, CPA CEM I PMES, CPJ CEM II, CPJ CEM II PM, CPJ CEM II PMES, CHF CEM II, CLK CEM II, laitiers de hauts fourneaux ou des liants pouzzolaniques. Le rapport de l'eau au liant est variable et dépend avant tout de la fluidité désirée 30 pour la composition. Ce rapport peut être en particulier de 0,3 à 2, de préférence de 0,3 à 1,5.

Dans ces compositions, il est préférable que la silice représente de 0,3 à 5 % en poids par rapport au liant, exprimé en rapport de poids sec, de préférence 35 de 0,8 à 1,5 %.

Il est également avantageux que le poids sec du latex représente la valeur de 0,2 à 50 % en poids par rapport au liant, exprimé en rapport de poids secs, de préférence de 3 à 30 %.

5 Pour compléter l'effet procuré par la suspension aqueuse selon l'invention, les compositions peuvent comprendre en outre au moins un agent fluidifiant. Cet agent peut être choisi parmi les substances communément utilisées à cet effet dans les compositions 10 cimentaires. Il sera avantageusement choisi parmi les lignosulfonates, la caséine, les polynaphtalène, en particulier les polynaphtalène sulfonates de métaux alcalins, les mélamines, les polymélamines, les dérivés 15 du formaldéhyde, les polyacrylates de métaux alcalins, les polycarboxylates de métaux alcalins et les polyoxyde d'éthylène greffés.

Un tel agent peut avantageusement être utilisé à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au liant.

20 Cet agent peut être introduit séparément de la suspension aqueuse selon l'invention, ou bien simultanément au moyen d'une suspension comprenant à la fois la suspension de silice, le latex et ledit agent.

De façon similaire, les compositions 25 peuvent comprendre en outre au moins un agent rétenteur d'eau, qui peut être choisi parmi les substances communément utilisées à cet effet dans les compositions à base de ciment. Il sera avantageusement choisi parmi les alcools polyvinyliques éventuellement modifiés, les 30 polyéthylène glycols, les polyoxyéthylènes, les polymères acryliques, notamment les polyacrylamides, les polysaccharides d'origine bactérienne, comme la gomme xanthane, les gommes guar, les gommes guar cationisées, les extraits de graine de caroube, les alginates, les 35 pectines, les celluloses, les éthers cellulosiques,

notamment les carboxyalkyl celluloses, alkylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, telles que les méthylhydroxypropylcelluloses, la polyvinylpyrrolidone, les sucres, notamment le dextrose, le ribose, les 5 amidons de maïs, froments cationisés ou non, les lignites, léonardites et produits dérivés, des polyacrylates de métaux alcalins et les polystyrènesulfonates.

Un tel agent peut avantageusement être 10 utilisé à raison de 0,01 à 10 % en poids par rapport au liant.

Par ailleurs, les compositions peuvent également comprendre avantageusement un accélérateur de prise, tel que le sulfate d'aluminium, en une teneur de 15 0,01 à 3 % en poids par rapport au liant (exprimée en rapport de poids secs). Dans le cas du sulfate d'aluminium, cette teneur est exprimée en poids de sulfate d'aluminium anhydre.

Cet agent peut être introduit séparément de 20 la suspension aqueuse selon l'invention, ou bien simultanément au moyen d'une suspension comprenant à la fois la suspension de silice, le latex et l'édit agent.

On utilisera aussi avantageusement dans les compositions des fibres de renforcement permettant 25 d'améliorer la résistance aux fissurations. Ces fibres sont de préférence choisies parmi des fibres d'alcool polyvinyle, de polypropylène, de polyéthylène, d'acier, de polyacrylonitrile, de cellulose, de carbone, de kevlar, de polyamide et de polyester.

Les compositions cimentaires à base d'un 30 liant minéral et d'eau qui viennent d'être décrites peuvent être utilisées en tant que telles ou combinées à d'autres matériaux, notamment pour former des compositions de béton (ou mortier). Comme il a été précisé précédemment, on entend par béton le mélange d'un liant

minéral, d'eau et de granulats de granulométrie variable, notamment de graves, de sables et éventuellement de fines, voire d'ultra-fines.

A cet égard, l'invention a également pour 5 objet des compositions de béton comprenant une suspension aqueuse précédemment décrite. Ces compositions peuvent être obtenues en mélangeant les suspensions selon l'invention avec un liant minéral, des granulats et éventuellement de l'eau complémentaire, ou 10 bien en mélangeant une composition cimentaire décrite précédemment avec des granulats et éventuellement de l'eau complémentaire.

L'invention a de ce fait également pour 15 objet l'utilisation des suspensions aqueuses ou des compositions cimentaires précédemment décrites dans des compositions de béton, en particulier les bétons de spécialité des types précités et des enduits de second oeuvre.

On utilisera avantageusement des suspensions 20 aqueuses ou des compositions cimentaires répondant à au moins une des caractéristiques préférées indiquées précédemment en ce qui concerne les teneurs relatives en silice et en latex, et éventuellement en agents fluidifiants ou rétenteurs d'eau, et le cas échéant en ciment.

25 La proportion de granulats dans ces compositions de béton peut être choisie de façon connue en soi dans les gammes habituelles correspondant au type de béton souhaité.

30 L'invention trouve une application particulière dans les bétons dits de spécialité qui doivent manifester des propriétés particulières d'aspect de surface, de résistance mécanique, de durabilité du produit fini, de fluidité lors de la mise en oeuvre et de faible tendance à la ségrégation.

35 On peut citer par exemple les bétons

fluides, les bétons pour la fabrication de dallages (chapes ciment et mortiers fluides pour chapes), les bétons sous-marins qui doivent être aisément pompables et injectables, les bétons de parement, les bétons préfabriqués par centrifugation ou pressage à chaud, les enduits de lissage et de ragréage de surface, notamment de sols, les bétons colorés, qui doivent présenter une surface homogène sans efflorescence et une teinte de base relativement claire, ainsi que les bétons légers, les bétons pour sols industriels, les bétons étanches et les bétons de cimentation des puits de pétrole, qui doivent avoir une porosité réduite, tous ces bétons voyant leurs propriétés améliorées grâce à l'invention.

Plus particulièrement, dans le cas des bétons et ciments fluides, on atteint grâce à l'invention la fluidité élevée qui est souvent désirable, tout en améliorant la faculté de rétention d'eau des compositions, ce qui permet de faciliter la mise en place et de réduire les problèmes de fissuration dus à un départ d'eau entraînant un retrait plastique peu après la mise en place.

L'invention a ainsi pour objet l'utilisation des suspensions aqueuses précédemment décrites en tant qu'agent de rétention d'eau dans des compositions cimentaires ou des bétons. Cette utilisation, qui permet de réduire le retrait plastique et par conséquent la fissuration, est particulièrement intéressante pour les chapes ciments et les enduits de lissage.

30 Parmi les propriétés avantageuses conférées aux compositions à base de ciment ou aux compositions de béton par les suspensions aqueuses selon l'invention, on compte plus particulièrement la faible tendance à la ségrégation des compositions hydratées, notamment des compositions à forte teneur en eau.

35 A cet égard, l'invention a également pour

5        objet l'utilisation de suspensions aqueuses telles que définies précédemment, en tant qu'agent anti-ségrégation dans des compositions cimentaires à base d'un liant minéral et d'eau et dans des compositions de béton, notamment dans des compositions où le rapport pondéral eau/ciment ou plus généralement eau/liant est de 0,3 à 2, de préférence de 0,3 à 1,5.

10        L'invention est également très avantageuse pour la réalisation de bétons de parement préfabriqués ou de bétons étanches, car elle permet d'obtenir une meilleure dispersion du ciment, une meilleure homogénéité. On améliore ainsi l'aspect de surface en termes de régularité et la durabilité du produit durci grâce à la pénétration limitée de l'eau et des gaz.

15        Dans le cas des produits de parement, des enduits de lissage et de râgréage, cela s'accompagne d'un éclaircissement de la teinte et d'une amélioration de l'aspect de surface, d'une meilleure résistance à la carbonatation et d'une limitation de l'apparition 20 d'efflorescences, ainsi que d'une réduction de la corrosion des armatures.

25        L'invention a également pour objet l'utilisation de suspensions aqueuses précédemment décrites en tant qu'agent réduisant la perméabilité aux gaz et aux liquides dans des compositions à base d'un liant minéral et d'eau ou dans des compositions de béton.

30        La résistance à la pénétration de l'eau est un avantage décisif pour l'étanchéité d'ouvrages situés en zone inondable ou humide ou d'ouvrages destinés à recevoir de l'eau (réservoirs, barrages, aqueducs, piscines, conduites d'eau).

35        D'autres avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples suivants.

Exemple de préparation : Préparation d'une suspension de silice précipitée

1. On prépare un gâteau de silice précipitée G1 de la manière suivante.

5 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 346 litres d'eau,
- 7,5 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (électrolyte),

10 - 587 litres de silicate de sodium aqueux présentant un rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 3,50 et une densité à 20°C égale à 1,133.

15 La concentration en silicate (exprimée en  $\text{SiO}_2$ ) dans le pied de cuve est alors de 85 g/l. Le mélange est porté à 79°C tout en le maintenant sous agitation. On introduit ensuite dans le mélange 386 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,050, jusqu'à obtenir une valeur de pH égale à 8 (mesurée à la température du milieu). La température du 20 milieu réactionnel est de 79°C pendant les 25 premières minutes, puis elle est portée de 79°C à 86°C en 15 min, et maintenue ensuite à 86°C jusqu'à la fin de la réaction.

25 Une fois la valeur du pH égale à 8 atteinte, on introduit conjointement dans le milieu de réaction 82 litres de silicate de sodium aqueux de rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 3,50 et de densité à 20°C égale à 1,133 et 131 litres d'acide du type décrit ci-avant, cette 30 introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égal à  $8 \pm 0,1$ . Après introduction de la totalité du silicate on continue à introduire l'acide dilué pendant 9 min de façon à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. On

arrête alors l'introduction d'acide et on maintient la bouillie réactionnelle 5 min supplémentaires sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 118  
5 min.

On obtient une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre-presse de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau G1 de silice dont la perte au feu est de 78 % (donc une teneur 10 en matière sèche de 22 % en poids) et dont la teneur en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de 1 % en poids.

2. On introduit dans un délitteur malaxeur CELLIER, 4 kg du gâteau G1 (obtenu par filtration presse et présentant une teneur en matière sèche de 22 % en poids et une teneur en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 1 % en poids), préalablement porté à 60°C.

Puis, on introduit simultanément, pendant la déflocculation du gâteau 13,1 ml d'une solution d'aluminate de sodium (ayant une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 22 % en poids et une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  de 18 % en poids ; densité : 1,505) et 7,47 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l (densité : 1,505), de manière à maintenir le pH à une valeur de 6,5.

25 Le rapport pondéral  $\text{Al/SiO}_2$  est d'environ 2600 ppm.

On laisse mûrir pendant 20 minutes en poursuivant la déflocculation mécanique.

La suspension G2 de silice obtenue est 30 caractérisée par :

- une viscosité de 0,06 Pa.s (mesurée sous un cisaillement de 50  $\text{s}^{-1}$  pendant 1 minute) ;
- une granulométrie telle que  $D_{10} = 5 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 19 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 60 \mu\text{m}$ .

Au bout d'une semaine de stockage, on observe:

- la formation, au fond du récipient de stockage, d'un dépôt excessivement difficile, voire impossible, à redisperser ;

- une augmentation de la viscosité de la suspension : sa viscosité est alors de 0,45 Pa.s (mesurée sous un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> pendant 1 minute).

10 3. On alimente la chambre d'un broyeur NETZCH LME1 avec 2 litres de suspension G2 (prélevée après le délitage), présentant une teneur en matière sèche de 22% en poids, à un débit de 5 litres/h ; le taux de remplissage de la chambre avec des billes 15 d'alumine (diamètre : 0,6-1 mm) est de 75 % et la vitesse de rotation de l'arbre est de 2000 tr/min.

A l'issue de cette étape de broyage humide, on obtient une suspension caractérisée par :

20 - une viscosité de 29 mPa.s (mesurée sous un cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> pendant 1 minute) ;

- une granulométrie telle que  $D_{10} = 1,13 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 4,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 9,33 \mu\text{m}$  ;

- une teneur en matière sèche de 22 % en poids ;

25 - une quantité de silice retrouvée dans le surnageant de 63 % (suivant le test de sédimentation sous centrifugation précédemment défini).

30 Dans un réacteur agité, on introduit 4 540 g de la suspension de silice ainsi préparée, et on ajuste le pH à 9,5, sous agitation à l'aide de soude concentrée, afin de stabiliser le milieu.

On introduit ensuite sous agitation, avec un débit de 100 g/min 5 000 g d'un latex de caoutchouc 35 styrène-butadiène à 50 % d'extrait sec, présentant une

taille de particules de 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ , commercialisé sous le nom SB 112 par la société Rhône-Poulenc.

Après une demi-heure d'agitation, on réajuste le pH à 9,5 et on obtient une suspension 5 présentant une viscosité de 30 mPa.s sous un cisaillement de 50  $\text{s}^{-1}$ .

Cette suspension est parfaitement stable vis-à-vis de la sédimentation pendant plus de trois mois.

10 Elle contient environ 10 % en poids sec de silice et 26 % en poids sec de latex.

Exemple d'application 1 : Réalisation d'un béton de parement

15 Essai 1

On prépare une composition de béton selon la formule suivante :

Granulats (5-15)	: 1 000 kg
Granulats 0-4 (sable)	: 800 kg
20 Ciment HPR	: 425 kg
Fluidifiant (Rhéobuild 2000 PF commercialisé par MBT)	: 1,7 kg
(0,1 % par rapport au poids de ciment)	
Eau	: 147 l

25

Dans un malaxeur planétaire de type HOBART, on introduit les granulats que l'on malaxe pendant une minute, puis on introduit le ciment et l'on malaxe pendant 30 secondes.

30

On introduit ensuite en poursuivant le malaxage, l'eau et le fluidifiant ainsi que 42,5 kg (10 % par rapport au ciment) de la suspension aqueuse de l'exemple de référence.

35 La quantité de silice ajoutée correspond à 1 % du poids de ciment introduit.

Le rapport pondéral eau/ciment de cette composition de béton est donc de 0,41.

## 5 Essai 2

On prépare de façon similaire une composition de béton en augmentant la teneur en eau initiale de façon à obtenir un rapport pondéral eau/ciment de 0,49, la quantité de tous les autres 10 constituants étant maintenue identique.

### Essais comparatifs 1 et 2

15 On prépare des compositions analogues à celles des essais 1 et 2 dans lesquelles on omet d'introduire la suspension aqueuse de l'exemple A mais le rapport eau/ciment est conservé.

20 Les caractéristiques de ces quatre compositions sont évaluées en coulant un béton dans des moules étanches identiques et en démoulant après trois jours.

25 On remarque tout d'abord que dans les essais 1 et 2, la fluidité du béton est meilleure et la mise en place dans le coffrage se fait mieux. Par ailleurs, dans les essais 1 et 2, on n'observe pas de ségrégation de granulats ni de ressusage ce qui était jusqu'à présent incompatible avec une bonne fluidité.

30 On évalue également les caractéristiques des bétons durcis. La blancheur du produit est mesurée au moyen d'un colorimètre XENOTEST et quantifiée au moyen des coordonnées chromatiques  $L'$ ,  $a'$  et  $b'$  dans le système CIE 1976 ( $L'$ ,  $a'$ ,  $b'$ ) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil 35 des Normes Françaises (AFNOR) couleur colorimétrique No

X08-12 (1983).

On note une meilleure homogénéité de la surface et un éclaircissement de teinte sensible dans les essais 1 et 2.

5 La formation éventuelle d'efflorescence est vérifiée au bout de 28 jours. A cette date, aucune efflorescence n'est apparue dans les essais 1 et 2 alors que les produits des essais comparatifs présentent de nombreuses efflorescences blanchâtres en surface.

10 Les résultats sont consignés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

Essai	E/C	Suspension de silice (% par rapport au ciment)	Blancheur			Efflorescence à 28 jours
			L	a	b	
1	0,41	10	58	-0,08	3,1	non
2	0,49	10	58,05	-0,07	3,25	non
comp. 1	0,41	0	55	-0,00	3,8	oui
comp.2	0,49	0	55	-0,03	3,99	oui

15

Il semblerait que l'action combinée de la silice et du latex apporte un comblement de la porosité du béton qui réduit les efflorescences à terme.

20 On observe également que la perméabilité à l'eau et aux gaz des bétons des essais 1 et 2 est réduite par rapport à celles des essais comparatifs 1 et

2, ce qui conduit à une plus grande durabilité par résistance à la carbonatation, aux attaques par les eaux agressives, ....

En outre, l'adhérence du béton sur un support est améliorée du fait de la présence de la suspension de silice et du latex, ainsi que la résistance à l'abrasion (diminution du poussiérage).

On observe également une diminution du nombre de fissures due à une amélioration de la 10 rétention d'eau.

15

Exemple d'application 2 : Réalisation d'une composition cimentaire à teneur en eau élevée (ou coulis)

Cet exemple vise à mettre en évidence 20 l'effet de synergie produit par la suspension de silice et le latex sur les propriétés rhéologiques et de stabilité de pâtes cimentaires à teneur en eau élevée.

Une première série d'essais non conformes à l'invention est réalisée, montrant que la silice ou le 25 latex seuls ne résolvent pas les problèmes posés par ces coulis, que l'on compare à deux essais selon l'invention.

30

Essai comparatif 1

On prépare un coulis comprenant une suspension de silice préparée de la même manière que dans l'exemple de préparation A, mais sans ajouter de latex. 35 Il répond à la formule suivante :

22

	- ciment HTS 100 g	
	- fluidifiant (Mlementplast N40)	2,5 g *
	- retardateur de prise (Melretard)	0,8 g *
5	- suspension aqueuse de silice à 23 % d'extrait sec	5 g
	- eau	24 g

\* commercialisés par CIA

10 Le rapport eau/ciment est donc de 0,28.

Dans un bécher agité par une pale on introduit l'eau, le fluidifiant et le retardateur, puis l'on ajoute sous agitation le ciment pendant 3 minutes. La suspension de silice est alors introduite sous agitation 15 que l'on poursuit pendant 10 minutes.

#### Essai comparatif 2

On prépare de la même façon un coulis similaire où le rapport eau/ciment est de 0,35.

20

#### Essai comparatif 3

On prépare un coulis répondant à la formule suivante :

	- ciment HTS	100 g
25	- fluidifiant (Mlementplast)	2,5 g
	- retardateur (Melretard)	0,8 g
	- latex styrène-butadiène en suspension aqueuse à 50 % (SB 112)	5 g
30	- eau	25 g

Le rapport eau/ciment est donc de 0,28. La préparation est analogue à l'essai comparatif 1, le latex étant introduit en lieu et place de la suspension de silice.

35

## Essai 1

Selon l'invention, on prépare un coulis répondant à la formule :

- ciment HTS	100 g
5 - fluidifiant (Melmentplast)	2,5 g
- retardateur (Melretard)	0,8 g
- suspension aqueuse de	
l'exemple A	9,6 g
soit :	
10 silice (poids sec) :	1 g
latex (poids sec) :	2,5 g
- eau	22 g

Le rapport eau/ciment est de 0,28. La préparation est analogue à celle des essais comparatifs.

## 15 Essai 2

On prépare un coulis analogue à celui de l'essai 1 où la teneur en eau est ajustée pour obtenir un rapport eau/ciment de 0,35.

20 Ces cinq compositions sont soumises aux mesures rhéologiques suivantes effectuées sur un appareil RHEOMAT 115 équipé d'une cellule MS DIN 145. On soumet le coulis à un cisaillement croissant de 0 à 1000  $s^{-1}$  en 1 minute, puis à un cisaillement constant de 1000  $s^{-1}$  pendant 1 minute, et l'on fait décroître le cisaillement jusqu'à 0  $s^{-1}$  en 1 minute, tout en mesurant 25 la viscosité. On relève la viscosité finale.

L'aptitude à la ségrégation et au ressusage est évaluée :

30 - en mode statique : on observe l'aspect d'une éprouvette remplie de 200 ml de coulis, sur une durée de 24 heures;

- en mode dynamique sous pression : on dispose une 35 quantité donnée de coulis dans un filtre API au-dessus duquel on impose une pression d'air de  $7.10^5$  Pa ; on

mesure la quantité d'eau expulsée de la pâte et l'on mesure après dessication à 160° C l'extrait sec de la partie supérieure (côté air) et de la partie inférieure (côté filtre) du gâteau de filtration obtenu.

5 L'extrait sec du prélèvement inférieur ou supérieur du gâteau est défini par la formule :

$$10 \quad \text{extrait sec} = \frac{\text{masse totale du prélèvement} - \text{masse d'eau du prélèvement}}{\text{masse totale du prélèvement}} \times 100$$

15 Un écart entre les deux valeurs est indicatif d'un gâteau hétérogène, un extrait sec inférieur plus élevé que l'extrait sec supérieur signifiant une ségrégation.

Les résultats sont exprimés par les valeurs suivantes :

- le pourcentage d'eau recueillie par filtration

$$20 \quad Er = \frac{\text{quantité d'eau recueillie}}{\text{quantité de coulis initiale}} \times 100$$

- la teneur en eau du gâteau après filtration

$$25 \quad Tf = \frac{\text{eau initiale} - \text{eau recueillie par filtration}}{\text{masse du gâteau filtré}} \times 100$$

par rapport à la teneur en eau initiale du coulis Ti avec

$$30 \quad Ti = \frac{\text{eau initiale}}{\text{masse du gâteau initial}} \times 100$$

35 On observe que par rapport à l'essai comparatif 2, l'ajout combiné d'une suspension de silice telle que définie dans l'invention et d'un latex dans

l'essai 2 conduit à des propriétés de ressuage supérieures à celles obtenues avec la suspension de silice seule.

En outre, on observe que l'addition de latex 5 seul dans l'essai comparatif 3 conduit à une composition cimentaire ayant des mauvaises propriétés de ressuage et de ségrégation.

Par conséquent, les excellentes propriétés anti-ressuage et de ségrégation des additifs selon 10 l'invention sont tout à fait inattendues dans la mesure où l'homme du métier se serait attendu à une diminution des propriétés de ressuage et de ségrégation en combinant une suspension aqueuse de silice avec un latex et non à une amélioration.

15

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

Essai	Additif	E/C	Viscosité mPa.s	Ressuage statique		Ressuage dynamique (rétenion d'eau sous pression)			
				Ressuage	Tassement	Er %	Tf %	Ti %	Extrait sec supérieur %
Comp. 1	Silice seule	0,28	140 (composément thixotrope)	aucun	aucun	7,1	15,7	22	83
Comp. 2	Silice seule	0,35	65	léger	oui	10,5	17,2	26	80,7
Comp. 3	Latex seul	0,28	80	3,5 ml	important	5,5	17,3	22	0 (*)
1	Silice + latex	0,28	93	aucun	aucun	9,5	13,7	22	86
2	Silice + latex	0,35	50	aucun	aucun	12,5	15,3	26	85
									85

(\*) décantation importante conduisant à un bouchage du filtre

Il apparaît des résultats précédents que la silice utilisée seule dans l'essai comparatif 1 conduit à un coulis homogène stable mais qui a tendance à former un gel au repos (qui se déstructure cependant sous faible cisaillement). Toutefois, lorsque le rapport E/C augmente, une tendance au ressuage et au tassement (ségrégation) apparaît. Dans l'essai de ressuage en dynamique, le gâteau obtenu est plus hétérogène, ce qui explique le tassement observé en statique. La silice est en limite d'efficacité.

Dans l'essai comparatif 3, la tendance au ressuage et à la ségrégation est très importante en statique et sous pression. Le latex n'a pas d'effet avantageux vis-à-vis de ces phénomènes.

Dans l'essai 1, on note par rapport à l'essai comparatif 1 une moindre tendance à gélifier, le comportement du coulis étant quasi-newtonien. Le coulis ne présente aucun problème de ressuage ni de ségrégation : il reste parfaitement homogène en mode statique aussi bien que dynamique, bien qu'il soit bien plus fluide que le coulis de l'essai comparatif 1.

Dans l'essai 2, alors que le rapport E/C est de 0,35, le coulis reste parfaitement stable et homogène en mode statique et dynamique, contrairement au coulis de l'essai comparatif 2.

En outre, bien que le coulis soit plus fluide (50 mPa.s contre 65), on observe une bien meilleure rétention d'eau dans l'essai 2.

## REVENDICATIONS

1. Suspension aqueuse comprenant un mélange d'au moins une suspension aqueuse de silice précipitée et d'au moins un latex, dans lequel ladite suspension aqueuse de silice précipitée présente une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % en poids, a une viscosité inférieure à  $4 \cdot 10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$  et produit après centrifugation à 7 500 tours par minute pendant 30 minutes un surnageant contenant plus de 50 % du poids de la silice initialement en suspension.
2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que le latex comprend un produit de la polymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, notamment choisi parmi le styrène, le butadiène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, les esters vinyliques et leurs mélanges.
3. Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le latex présente une taille de particule de 0,1 à 5  $\mu\text{m}$ .
4. Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le latex présente une taille de particule d'au plus 100 nm.
5. Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend de 3 à 25 parties en poids de silice, exprimée en poids sec, pour 100 parties de suspension.

6. Suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 50 parties en poids de latex, exprimée en poids sec, pour 100 parties de suspension.

7. Composition à base d'un liant minéral, notamment de ciment et d'eau, caractérisée en ce qu'elle comprend une suspension selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,3 à 5 % en poids de silice, exprimée en poids sec, par rapport au liant, de préférence de 0,8 à 1,5 %.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,2 à 50 % en poids de latex, exprimé en poids sec, par rapport au liant, de préférence entre 3 et 30 %.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent fluidifiant en une teneur de 0,1 à 10 % en poids par rapport au liant.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent fluidifiant est choisi parmi les lignosulfonates, la caséine, les polynaphthalène, en particulier les polynaphthalène sulfonates de métaux alcalins, les mélamines, les polymélamines, les dérivés du formaldéhyde, les polyacrylates de métaux alcalins, les polycarboxylates de métaux alcalins et les polyoxyde d'éthylène greffés.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent rétenteur d'eau en une teneur 5 de 0,01 à 10 % en poids par rapport au liant.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent rétenteur d'eau est choisi parmi les alcools polyvinyliques éventuellement 10 modifiés, les polyéthylène glycols, les polyoxyéthylènes, les polymères acryliques, notamment les polyacrylamides, les polysaccharides d'origine bactérienne, les gommes guar, les gommes guar 15 cationisées, les extraits de graine de caroube, les alginates, les pectines, les celluloses, les éthers cellulosiques, notamment les carboxyalkyl celluloses, alkylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, les méthylhydroxypropylcelluloses, la polyvinylpyrrolidone, les sucres, les amidons de maïs, froments cationisés ou 20 non, les lignites, léonardites et produits dérivés, des polyacrylates alcalins, et les polystyrènesulfonates.

14. Composition selon l'une quelconque des revendication 7 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent accélérateur de prise en une teneur de 25 0,01 à 3 % en poids par rapport au liant.

15. Composition selon l'une quelconque des revendication 7 à 14, caractérisée en ce qu'elle 30 comprend des fibres de renforcement.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, caractérisée en ce que le rapport pondéral de l'eau au liant est de 0,3 à 2.

17. Composition de béton caractérisée en ce qu'elle comprend un liant minéral, des granulats et une suspension aqueuse selon l'une des revendications 1 à 6.

5 18. Composition selon la revendication 15,  
caractérisée en ce que le rapport pondéral de l'eau au  
liant est de 0,3 à 2.

19. Utilisation d'une composition selon  
10 l'une quelconque des revendications 7 à 16 pour la  
préparation de bétons de spécialité, notamment les  
bétons fluides, les bétons pour la fabrication de  
dallages, les bétons sous-marins, les bétons de  
parement, les enduits de lissage et de râgréage des  
15 sols, les bétons étanches, les bétons légers ou les  
bétons colorés, les bétons pour sols industriels, les  
bétons préfabriqués par centrifugation ou pressage à  
chaud, les bétons de cimentation des puits de pétrole.

20. Utilisation d'une suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 en tant qu'agent anti-ségrégation dans des compositions cimentaires ou dans des compositions de béton.

25 21. Utilisation d'une suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 en tant qu'agent réduisant la perméabilité aux gaz et aux liquides dans des compositions cimentaires ou dans des compositions de béton.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR 97/00452

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C04B40/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 412 (C-0755) & JP 02 157145 A (LION CORP.) see abstract ---	1-3,5, 7-9,17, 19
Y	WO 96 01787 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 25 January 1996 cited in the application see abstract ---	1-3,5, 7-9,17, 19
A	WO 95 25700 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 28 September 1995 see abstract see page 3, line 10 - line 11 --- -/-	1,10,11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

19 June 1997

Date of mailing of the international search report

- 3. 07. 97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Daeleman, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/FR 97/00452

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9036 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-268519 XP002018489 & DD 277 267 A (BAUAKAD DDR BAUSTOF) see abstract ---	1-3,5,7, 10,11, 15,17,19
A	US 5 176 752 A (P. SCHEINER) 5 January 1993  see column 4, line 47 - line 61 see column 2, line 46 - line 51 see column 5, line 29 - line 45 ---	1,10,11, 14,17, 19,21
A	DE 90 13 775 U (BAUAKADEMIE INSTITUT FUER BAUSTOFFE) 21 February 1991 see page 2, line 20 - line 24; claim ---	1,15
A	DATABASE WPI Week 8629 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-185369 XP002018490 & JP 61 117 143 A (DENKI KAGAKU KK) see abstract ---	1,2,7, 10,11, 17,19,21
A	US 5 149 370 A (S. OLAUSSEN ET AL.) 22 September 1992 see abstract see column 3, line 33 - line 34 ---	1,20
A	EP 0 454 057 A (PHILLIPS PETROLEUM) 30 October 1991 see page 3, line 1 - line 3 ---	
A	EP 0 560 602 A (H. KOYATA, ET AL.) 15 September 1993 see abstract -----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat. application No

PCT/FR 97/00452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9601787 A	25-01-96	FR 2722185 A		12-01-96
		AU 2929995 A		09-02-96
		CA 2193002 A		25-01-96
		EP 0768986 A		23-04-97
		NO 970033 A		07-03-97
WO 9525700 A	28-09-95	FR 2717466 A		22-09-95
		AU 1896495 A		09-10-95
US 5176752 A	05-01-93	CA 2074966 A		01-02-93
		JP 6316450 A		15-11-94
DE 9013775 U	21-02-91	NONE		
US 5149370 A	22-09-92	DE 69210941 D		27-06-96
		DE 69210941 T		02-10-96
		EP 0538989 A		28-04-93
EP 454057 A	30-10-91	US 5091448 A		25-02-92
		AU 626751 B		06-08-92
		AU 7415191 A		07-11-91
		CA 2036926 A		25-10-91
		CN 1061981 A		17-06-92
		DE 69122292 D		31-10-96
		DE 69122292 T		06-02-97
		JP 4227677 A		17-08-92
		RU 2067985 C		20-10-96
		US 5631313 A		20-05-97
EP 560602 A	15-09-93	JP 6048801 A		22-02-94
		JP 6048799 A		22-02-94
		AU 3511193 A		16-09-93
		CA 2091310 A		12-09-93
		ZA 9301708 A		04-10-93

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No  
PCT/FR 97/00452

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C04B40/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 412 (C-0755) & JP 02 157145 A (LION CORP.) voir abrégé ---	1-3,5, 7-9,17, 19
Y	WO 96 01787 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 25 Janvier 1996 cité dans la demande voir abrégé ---	1-3,5, 7-9,17, 19
A	WO 95 25700 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 28 Septembre 1995 voir abrégé voir page 3, ligne 10 - ligne 11 --- -/-	1,10,11

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 Juin 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 3.07.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Daeleman, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No

PCT/FR 97/00452

## C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistes
A	DATABASE WPI Week 9036 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-268519 XP002018489 & DD 277 267 A (BAUAKAD DDR BAUSTOF) voir abrégé ---	1-3,5,7, 10,11, 15,17,19
A	US 5 176 752 A (P. SCHEINER) 5 Janvier 1993 voir colonne 4, ligne 47 - ligne 61 voir colonne 2, ligne 46 - ligne 51 voir colonne 5, ligne 29 - ligne 45 ---	1,10,11, 14,17, 19,21
A	DE 90 13 775 U (BAUAKADEMIE INSTITUT FUER BAUSTOFFE) 21 Février 1991 voir page 2, ligne 20 - ligne 24; revendication ---	1,15
A	DATABASE WPI Week 8629 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-185369 XP002018490 & JP 61 117 143 A (DENKI KAGAKU KK) voir abrégé ---	1,2,7, 10,11, 17,19,21
A	US 5 149 370 A (S. OLAUSSEN ET AL.) 22 Septembre 1992 voir abrégé voir colonne 3, ligne 33 - ligne 34 ---	1,20
A	EP 0 454 057 A (PHILLIPS PETROLEUM) 30 Octobre 1991 voir page 3, ligne 1 - ligne 3 ---	
A	EP 0 560 602 A (H. KOYATA, ET AL.) 15 Septembre 1993 voir abrégé -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux mémoires de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/FR 97/00452

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9601787 A	25-01-96	FR 2722185 A AU 2929995 A CA 2193002 A EP 0768986 A NO 970033 A	12-01-96 09-02-96 25-01-96 23-04-97 07-03-97
WO 9525700 A	28-09-95	FR 2717466 A AU 1896495 A	22-09-95 09-10-95
US 5176752 A	05-01-93	CA 2074966 A JP 6316450 A	01-02-93 15-11-94
DE 9013775 U	21-02-91	AUCUN	
US 5149370 A	22-09-92	DE 69210941 D DE 69210941 T EP 0538989 A	27-06-96 02-10-96 28-04-93
EP 454057 A	30-10-91	US 5091448 A AU 626751 B AU 7415191 A CA 2036926 A CN 1061981 A DE 69122292 D DE 69122292 T JP 4227677 A RU 2067985 C US 5631313 A	25-02-92 06-08-92 07-11-91 25-10-91 17-06-92 31-10-96 06-02-97 17-08-92 20-10-96 20-05-97
EP 560602 A	15-09-93	JP 6048801 A JP 6048799 A AU 3511193 A CA 2091310 A ZA 9301708 A	22-02-94 22-02-94 16-09-93 12-09-93 04-10-93

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**